

Process for producing an ion exchange membrane.

Patent Number: EP0094679, B1
Publication date: 1983-11-23
Inventor(s): ITO HIROAKI;; ONO HARUYASU
Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD (JP)
Requested Patent: JP58201823
Application Number: EP19830104863 19830517
Priority Number(s): JP19820082387 19820518
IPC Classification: B01D13/04; C08J5/04; C08J5/22
EC Classification: C08J5/22D2
Equivalents: DE3367863D, JP1516671C, JP63061337B

Abstract

A process for producing an ion exchange membrane comprises stretching a film of a fluorinated ion exchange resin containing uniformly dispersed fluoropolymer fibrils, at a temperature lower by from 50 to 250 DEG C than TQ of the fluorinated ion exchange resin, where TQ is a temperature at which the fluorinated ion exchange resin has a volumetric flow rate of 100 mm^{<3>}/sec.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭58—201823

⑯ Int. Cl.³
C 08 J 5/22
// C 25 B 13/08

識別記号

府内整理番号
7446—4F
6761—4K

⑯ 公開 昭和58年(1983)11月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑯ イオン交換膜の製造方法

⑰ 特 願 昭57—82387

⑰ 出 願 昭57(1982) 5月18日

⑰ 発明者 伊藤宏明

横浜市港北区大豆戸町535—5
—301

⑰ 発明者 小野晴康

東京都港区白金台2—13—4

⑰ 出願人 旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1
番2号

⑰ 代理人 弁理士 内田明 外1名

明細書

1. 発明の名称

イオン交換膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. フッ素樹脂フィブリル化繊維を均一に分散含有する含フッ素イオン交換樹脂からなる膜を、前記含フッ素イオン交換樹脂の本文中に定義する T_g よりも $50 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 低い温度のもとで延伸することを特徴とするイオン交換膜の製造方法。
2. 含フッ素イオン交換樹脂がカルボン酸基及び／又はスルホン酸基を有する含フッ素イオン交換樹脂である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
3. 含フッ素イオン交換樹脂とフッ素樹脂フィブリル化繊維の合計量基準でフッ素樹脂フィブリル化繊維 $0.2 \sim 20$ 重量%を含む特許請求の範囲第1項又は第2項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、延伸によるイオン交換膜の製造方法に関し、更に詳しく言えば、フッ素樹脂フィブリル化繊維を含有する含フッ素イオン交換樹脂膜の特定延伸処理による薄膜化方法に関する。

スルホン酸基やカルボン酸基の如き官能基を有する熱可塑性フッ素樹脂からなる含フッ素イオン交換樹脂膜（以下、含フッ素イオン膜と略記することがある）は、耐酸化性、耐アルカリ性、耐熱性などに優れたイオン交換膜として、アルカリ電解用隔膜などの用途に最近注目されている。かかる含フッ素イオン膜の機械的強度あるいは寸法安定性などの必要性から、支持体、芯材と称される各種の補強材を用いて何らかの補強を行なう場合が多い。

前記補強方法としては、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEと略記することがある）の織布などを補強材として含フッ素イオン膜と積層一体化する方法が広く知られている。この方法では、含フッ素イオン膜の樹脂マトリック

(2)

ス中で補強材が不均一に偏在することになると共に、PTFE布による膜抵抗の上昇が避けられないという難点が認められる。これに代る方法として、含フッ素イオン交換樹脂にPTFEファインパウダーを添加し分散せしめた後、ミキシングロール、押出機、パンバリーミキサーなどの混練機により強い混練を与えてPTFEファインパウダーをフィブリル化し、これにより含フッ素イオン膜を補強する方法が提案されている。

フィブリル化繊維による補強では、補強材としてのフィブリル化繊維が含フッ素イオン膜の樹脂マトリックス中に均一に分散混入せしめられ、しかもかかるフィブリル化繊維が樹脂マトリックス中に相互に三次元網状にからみ合つて補強効果を高め、フィブリル化繊維と樹脂マトリックスとの緊密一体化が計られている。

一方、含フッ素イオン膜では、膜強度の観点からは補強材の量は多い方が有利であり、また膜抵抗の観点からは膜厚は薄い方が有利である。しかしながら、PTFEフィブリル化繊維による

(3)

膜樹脂の熔融押出成形温度よりもはるかに低い温度のもとで引張伸度が最大となり、この最大値は熔融温度付近における引張伸度よりもはるかに大きいという事実を見出したものである。そして、かかる引張伸度が大きくなる温度領域でフィブリル化繊維混入膜を延伸処理することによって、極めて膜厚の小さい含フッ素イオン膜を円滑有利に製造できることを見出したものである。かかる特定の延伸処理によれば、フィブリル化繊維の混入量を増大せしめても、薄膜化が可能であり、強度的にも膜抵抗的にも有利な含フッ素イオン膜を製造可能である。

かくして本発明は、前記知見に基いて完成されたものであり、フッ素樹脂フィブリル化繊維を均一に分散含有する含フッ素イオン交換樹脂からなる膜を、前記含フッ素イオン交換樹脂の下記に定義する T_Q よりも $50 \sim 250$ ℃低い温度のもとで延伸することを特徴とするイオン交換膜の製造方法を新規に提供するものである。

本発明において、含フッ素イオン膜を構成す

(5)

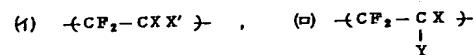
補強においては、フィブリル化繊維の分散混入された樹脂の熔融粘度が高くなること、あるいはゴム的傾向が増大することなどによつて、押出製膜時に得られる膜表面に凹凸の生起が見られるなど押出成形性が悪く、また押出成形用ダイスなどの工夫によつても薄膜成形性に限界が認められる。即ち、フィブリル化繊維入りの樹脂は、薄膜成形性に難点が認められ、特に、機械的強度や寸法安定性などの点でフィブリル化繊維の混入量を上げると、さらに薄膜成形性が悪くなり、また生産スピードを上げるためにダイス巾を広げたりあるいは押出量を増やすなどによつても、かかる難点が増大する傾向が認められるものである。

本発明者は、PTFEフィブリル化繊維の分散混入された含フッ素イオン膜の薄膜化について種々の研究、検討を重ねた結果、次の如き極めて興味深い知見を得るに至つた。即ち、フィブリル化繊維混入膜の引張破断伸度を調べた結果、かかる引張伸度に特徴的な温度依存性が認めら

(4)

る樹脂マトリックスとしての含フッ素イオン交換樹脂は、当然のことながら、加熱熔融成形可能な熱可塑型樹脂からなる。そして、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性水酸基などのイオン交換官能基を有する含フッ素重合体からなる樹脂が採用される。例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンなどの含フッ素ビニルモノマーと、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基などのイオン交換基含有フルオロビニルモノマーとの共重合体構造を有するものが好ましい。また、トリフルオロスチレンの重合体にスルホン酸基の如きイオン交換基を導入したものなども使用できる。

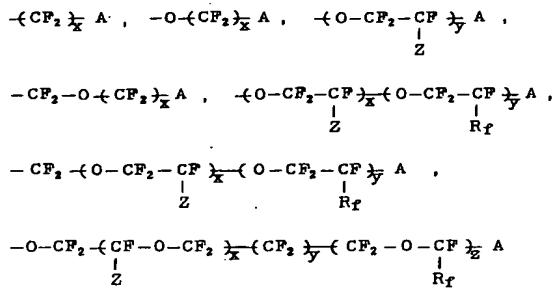
含フッ素イオン交換樹脂としては、特に以下の(i), (ii)の構造を有する重合体の使用が好ましい。



ここで X は F, Cl, H 又は $-CF_3$ であり、X' は

(6)

X 又は $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m$ であり、n は 1 ~ 5 であり、
Y は次のものから選ばれる。



x, y, z は、ともに 0 ~ 10 であり、Z, R_f は -F 又は炭素数 1 ~ 10 のバーフルオロアルキル基から選ばれる。また、A は -SO₃M, -COOM 又は加水分解によりこれらの基に転化しうる -SO₂F, -CN, -COP 又は -COOR であり、M は水素又はアルカリ金属、R 是炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示す。

本発明においては、前記の(1)や(2)のそれを二種以上で使用することができ、また、これらの他に、他の成分、例えばエチレン、プロピ

(7)

のように定義されるものである。即ち、重合体の分子量に関する容積流速 100 ml/秒を示す温度が T_Q と定義される。こゝにおいて容積流速は、重合体としてイオン交換官能基を -COOCH₃ 基の如きメチルエステル型としたものを使用し、該重合体を 30 kPa/cm² 加圧下、一定温度の径 1mm, 長さ 2mm のオリフィスから熔融流出せしめ、流出する重合体量を ml/秒の単位で示したものである。また、「イオン交換容量」は次のようにして求めた。即ち、イオン交換官能基を -COOH 基の如き H 型とした酸型樹脂を、1 N の HCl 中で 60 °C, 5 時間放置し、完全に H 型に転換し、HCl が残存しないように水で充分洗浄した。その後、この H 型の樹脂 0.5 g を、0.1 N の NaOH 25 ml に水 25 ml を加えてなる溶液中に、室温で 2 日間静置した。次いで樹脂を取り出して、溶液中の NaOH の量を 0.1 N の HCl で逆滴定することにより求めるものである。

本発明における含フッ素イオン膜は、必ずしも一種の重合体から形成する必要はなく、また

(9)

レン、イソブチレンの如きオレフィン化合物、 $\text{CF}_2=\text{CFOQ}$ (Q は炭素数 1 ~ 10 のバーフルオロアルキル基を示す) の如きフルオロビニルエーテル、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_{1~4}$, $\text{OCF}=\text{CF}_2$ の如きジビニルモノマーなどの一種又は二種以上併用した含フッ素イオン交換樹脂でも良い。

本発明における含フッ素イオン交換樹脂は、イオン交換容量としては、好ましくは 0.5 ~ 4.0 ミリ当量/グラム乾燥樹脂、特に 0.8 ~ 2.2 ミリ当量/グラム乾燥樹脂であるのが好ましい。かゝるイオン交換容量を与えるため、上記(1)及び(2)の重合単位からなる共重合体からなる含フッ素イオン交換樹脂の場合、好ましくは(2)の重合単位が 1 ~ 40 モル %、特に 3 ~ 30 モル % であるのが適当である。また、含フッ素イオン交換樹脂の分子量は、含フッ素イオン膜としての機械的強度の面から、後述の T_Q の値で表示すると、130 ~ 350 °C、好ましくは 150 ~ 280 °C 程度とするのが好適である。

本明細書中において、「T_Q」なる言葉は、次

(8)

一種類のイオン交換基だけを有する必要はない。例えば、イオン交換容量として二種類の重合体を併用しても良く、カルボン酸基などの弱酸性交換基とスルホン酸基などの強酸性交換基とを併用した含フッ素イオン膜であつても良い。

本発明においては、前記の如き含フッ素イオン膜中にフッ素樹脂ファイブリル化繊維が均一に分散混入せしめられている。かゝる混入フッ素樹脂としては、通常剪断力を加えることによりファイブリル化し、微細繊維による樹枝状あるいは蜘蛛状の三次元の網目構造を形成するものであれば、種々のものが採用され得る。好適な具体例としては PTFE が挙げられる。かゝる PTFE は乳化重合によつて得られる所謂ファインパウダーでも、また懸濁重合によつて得られる所謂モールテングパウダーでも良いが、なかでも表面積が好ましくは 3 ~ 30 m²/g、特に 6 ~ 20 m²/g の PTFE 粒子が適当である。また、粒子の一次粒径としては、好ましくは 5 μ 以下、特に 3 ~ 0.03 μ が良く、その二次粒子径は 5 mm

(10)

以下、特に3μm以下が適当である。かゝるPTFE粒子としては、懸濁重合によつて得られるモルディングパウダーを低温粉碎などによつて粉碎したものでも良いが、乳化重合によつて得られるファインパウダーが前記性質をより満足するので特に好適である。かゝる乳化重合体は、水性媒体中公知の手段でテトラフルオロエチレンを重合させることにより得られる。本発明において、乳化重合体は水性乳化分散液の形態でも、該水性分散液を凝集処理して得られるファインパウダーの形態でも使用できることは勿論である。

前記のPTFEは、テトラフルオロエチレンに、例えば前述のイオン交換基含有フルオロビニルモノマー、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}_3=\text{CFOQ}$ (Qは $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ のバーフルオロアルキル基)、 $\text{CF}_2=\text{CFCI}$ などの変性剤モノマーを少量で共重合させてあっても良く、その分子量は必ずしも限定されないが、補強効果の点から100万以上が好ましい。

(11)

断力をPTFE粒子などに加えることにより円滑有利に行なわれる。フィブリル化の方法としては、二本のロールの間での混練、バンパリーミキサーでの混練、一軸又は二軸押出機による混練など、一般的のプラスチックスの混合又は混練を行なう手段が各種採用可能である。その際の温度は、好ましくは50℃以上、特に80℃以上でフィブリル化されるフッ素樹脂(以下、フィブリル化樹脂と略記することがある)の融点以下が好ましい。また、その時間については特に制限はないが、通常10秒～1時間程度が好ましい。

フィブリル化樹脂とマトリックス樹脂の混合は、フィブリル化と同時に行なわれても良いし予め両者をドライ混合又は湿式混合などにより混合したものを2本のロール上にまきつけて剪断混練してフィブリル化しても良い。

本発明では、前記の如くフィブリル化樹脂が混入せしめられた含フッ素イオン交換樹脂は、各種手段にて製膜されるが、例えば次の3つが

(13)

本発明において、フッ素樹脂フィブリル化繊維の混入量は、広範囲にわたつて変更可能であり、通常は前記含フッ素イオン膜を構成する樹脂マトリックスとフィブリル化繊維との合計量基準で、好ましくは0.2～20重量%、特に0.5～10重量%程度の範囲から選定される。フィブリル化繊維の混入量が余りに少なすぎると、機械的強度や寸法安定性などの改良効果が不充分となり、また余りに混入量が多すぎると製膜性の低下や膜抵抗増大などの難点が生ずる。

フィブリル化繊維を含フッ素イオン交換樹脂マトリックス中に均一に分散含有せしめる手段としても、種々のものが使用できるが、作業性、経済性及び製造される含フッ素イオン膜の性能などの点から、フィブリル化される前の重合体をマトリックス樹脂と混合して、該混合と同時に又は混合後に剪断力を印加し、フィブリル化することが好ましい。フィブリル化は、PTFE粒子などが添加された含フッ素イオン交換樹脂を、好ましくはロール混練などを採用して、剪

(12)

代表的なものとして例示され得る。

- 1) フィブリル化樹脂とマトリックス樹脂とを混合し、フィブリル化と製膜とを例えれば押出機あるいはカレンダー成形機を用いて同時に行なう。
- 2) 混合とフィブリル化とを例えれば混練ロール、バンパリーミキサー、強混練押出機などを用いて行ない、その後フィブリル化繊維が混合されたマトリックス樹脂を、押出機を用いて製膜する。
- 3) 混合とフィブリル化と製膜とを別々に行なう。例えば、PTFEのファインパウダーやラテックスを高速攪拌下などでフィブリル化した後、これを含フッ素イオン交換樹脂と均一混合し、更に押出成形またはカレンダー成形などによりフィルムとする方法など。

製膜手段としては、カレンダリング、Tダイ押出、インフレーション押出、プレス成形などが使用され得る。また、フィブリル化繊維混入の含フッ素イオン交換樹脂の有機溶液、有機テ

(14)

イストラシジョンなどからキャスト法などで製膜することも可能であるが、プレス成形、押出成形の如き加熱熔融成形による製膜が一般的である。勿論、フィブリル化樹脂とマトリックス樹脂の混合物を予め加熱熔融成形してペレット化し、それを押出成形やプレス成形などにより製膜することができる。

前記加熱熔融成形の際に、含フッ素イオン膜を構成する含フッ素イオン交換樹脂はその有するイオン交換基の分解を招かないような適宜のイオン交換基の形態、例えばカルボン酸基のときは酸又はエステル型で行なうのが好ましく、またスルホン酸基のときは $-SO_3^-$ 型で行なうのが好ましい。

本発明においては、前記の如くフィブリル化繊維を均一に分散含有する含フッ素イオン交換樹脂が、通常はプレス成形、押出成形の如き加熱熔融成形法により製膜される。好適な実施態様では、押出成形が採用され、以下の特定延伸処理に先立つて平滑化処理されるのが望ましい。

(15)

しくは、 T_Q よりも $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 低い温度が延伸処理温度として採用され得る。延伸処理温度が余りに高い場合には、膜の引張破断伸度が小さいため、大きな延伸倍率の採用が不可となり、延伸による薄膜化に難点が生ずる。また、延伸処理温度が余りに低い場合にも同様である。

而して、本発明において、前記延伸処理の延伸倍率としては、目的とする膜厚、延伸処理温度、原料含フッ素イオン膜の厚み、あるいはフィブリル化繊維の含有量などに応じて、広範囲にわたつて変更可能である。本発明の特徴は、高い延伸倍率の採用が可能であることであり、それだけ薄膜化効率が良好である。例えば、好適な実施態様においては、 $1.2 \sim 8$ 倍程度の延伸倍率の採用が可能である。また、延伸ひずみ速度については、その値が小さいほど最大延伸倍率を高くできるが、通常は $500 \text{ mm/mm} \cdot \text{分}$ 以下、特に $0.02 \sim 200 \text{ mm/mm} \cdot \text{分}$ 程度が採用され得る。

かくして、本発明においては、フッ素樹脂フ

(17)

そして、押出成形温度としては、含フッ素イオン交換樹脂の前記 T_Q 値、フィブリル化繊維の混入量、その他を考慮して広範囲にわたつて選定され得る。通常は、 $150 \sim 320^\circ\text{C}$ 程度、特に $180 \sim 300^\circ\text{C}$ 程度の範囲から押出成形温度が選定される。平滑化処理手段としても種々のものが採用可能であり、通常はプレス平滑化が例示され、ロールプレスによる連続化も可能である。

前記の如きフィブリル化繊維の混入された含フッ素イオン膜は、次いで延伸処理にかけられる。延伸処理手段としては、従来より各種合成樹脂フィルムなどの分野で公知乃至周知のものが、特に限定されることなく採用され得る。即ち、バッチ式でも連続式でも良く、これらは夫々 1 軸延伸、同時 2 軸延伸、遂次 2 軸延伸などとして採用され得る。そして、本発明においては、延伸処理温度として、膜を構成する含フッ素イオン交換樹脂の前記 T_Q よりも $50 \sim 250^\circ\text{C}$ 低い温度を採用することが重要である。好ま

(16)

イブリル化繊維混入膜で $50 \sim 300 \mu$ という膜厚が可能となり、特に $80 \sim 250 \mu$ という薄膜の製造が可能となる。勿論、本発明方法は、積層膜あるいは表面に多孔質層を形成した含フッ素イオン膜の如き複合膜の場合にも適用可能である。

以上の通り、本発明方法においては、押出成形後に、該成形温度よりも低い前記延伸処理温度まで膜を冷却し、その状態で延伸処理する方法が採用され得る。また、押出成形後に適宜プレス平膜化を行ない、次いで延伸処理にかける方法も好適である。そして、プレス平膜化の際に、複数枚の膜を横層加熱プレスした後に積層膜として延伸処理にかけても良い。

前記の通り、延伸処理は T_Q で定義されるポリマー融点よりかなり低い温度領域で実施されるが、延伸後に直ちに加熱下でアニール処理を追加することが望ましい。かかるアニール処理により、延伸処理膜が残留応力によつて元の寸法にもどる傾向を解消できる。アニール処理は、

(18)

延伸後のイオン交換膜を寸法拘束状態で、延伸温度より10～250℃、好ましくは20～220℃高い温度下で加熱し、残留応力を除いた後に冷却する方法によつて行なわれる。具体的な加熱方法としては、加熱空気中で加熱する方法、加熱されたロールの面にそわせる方法、あるいは一対の加熱されたロール間でプレスする方法などがあげられる。好適な実施態様では、延伸された連続膜を、そのまま加熱ロールにそわせてアニール処理し、引き続き延伸温度より低い温度の冷却ロールにそわせて冷却する方法が採用される。

また、イオン交換膜の各種加工工程においては、例えば加熱プレス平滑化、二枚以上の膜の加熱積層、あるいは表面への多孔質薄層の加熱圧着などのプレス加熱操作を行なう場合が多く、かかる加熱操作で延伸処理されたイオン交換膜に充分なアニールを行なうことが可能であり、加工操作上有効である。例えば、かかるプレス加熱操作を平板プレスで行なう場合は、延伸処

(19)

シート化した厚さ280μの含フッ素イオン膜（押出膜A）及び該押出膜Aを平板プレスにより平滑化プレスした膜（プレス膜A）について、延伸試験装置を用いて、押出方向と同一方向に引張り、最大延伸倍率の温度依存性および延伸ひずみ速度（引張速度／引張方向長さ）依存性を調べた。尚、膜サンプルの大きさは、引張方向長さ30mm×巾400mmであり、平滑化プレスは次の通り実施した。押出膜Aを二軸延伸ポリエチレン樹脂フィルムではさみ、初期圧力20kg/cm²で190℃まで昇温してエアー抜きを行ない、次いで成形圧力60kg/cm²で15分間プレスを行なつた後、圧力60kg/cm²にて保持したまま60℃まで冷却した。

その結果、延伸ひずみ速度1.0mm/mm・分において、最大延伸倍率の温度依存性は、下記第1表の通りであつた。

(21)

理様たゞちに二軸延伸ポリエチレン樹脂フィルムなどではさみ、初期圧力（通常20kg/cm²）を加えてイオン交換膜を拘束した後に昇温し加熱する。また、ロールプレスで行なう場合には、延伸装置とロールプレス装置を連結し、延伸装置でイオン交換膜を連続的に延伸した後、一定の張力に保持したままロールプレスに連続的に送り込み、平滑化、積層、表面への多孔質層の圧着などのプレス加熱操作を行なうことができる。

次に、本発明の実施例について更に具体的に説明するが、かかる説明によつて本発明が何ら限定されるものでないことは勿論である。

実施例1

イオン交換容量1.5ミリ当量/グラム乾燥樹脂（以下、meq/gと記載する）、Tg 225℃を有するテトラフルオロエチレンと
 $CF_2=CFOCF_2_3COOCH_3$ の共重合体に、ポリテトラフルオロエチレンのフィブリル化纖維を2.7重量%添加し、成形温度240℃で押出し

(20)

第1表

延伸温度(℃)	最大延伸倍率(倍)	
	押出膜A	プレス膜A
210～220	1.5	1.8
175	1.7	2.0
75	4	5
70	8.5	10
65	9	10.2
60	7.5	10
50	5	6.5
40	4.2	4.8
25	2.7	3.2

また、延伸温度65℃における最大延伸倍率の延伸ひずみ速度依存性は、下記第2表の通りであつた。

第2表

延伸ひずみ速度 (mm/mm・分)	最大延伸倍率(倍)	
	押出膜A	プレス膜A
2	9	10.3
10	9	10.2
30	8	7.5
40	6	6

(22)

実施例 2

実施例 1 におけると同様の厚さ 280 μ の押出膜 A (大きさ 100 mm × 100 mm) を、延伸試験装置を用いて、延伸温度 65°C、延伸ひずみ速度 10 mm/mm・分で同時 2 軸延伸を行なつた。延伸倍率をたて及びよことも 2.5 倍 (面積的には 6.25 倍) にして得られた膜の厚さは 50 μ 以下であった。

実施例 3

実施例 1 におけると同様の厚さ 280 μ、巾 1.3 m の連続押出膜 A を、連続 1 軸延伸機を用いて、延伸ロール温度 65°C、片方の延伸ロール速度 20 cm/分、延伸ひずみ速度 10 mm/mm・分で延伸を行なつた。延伸倍率 2.2 倍で得られた膜の厚さは約 140 μ であり、膜巾は約 1.2 m に減少した。

実施例 4

イオン交換容量 1.8 meq/g、T_g 207°C を有するテトラフルオロエチレンと
 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$ の共重合体に、PTFE フ
(23)

の張力が 2 kg/cm となるようにした。

前記押出膜 B 及びプレス膜 B (いずれも大きさは、引張方向長さ 30 mm × 巾 400 mm) を、延伸試験装置を用いて、延伸温度 40°C、延伸ひずみ速度 10 mm/mm・分で、膜の押出方向と同一方向に延伸を行なつた。延伸倍率を押出膜 B が 2.2、プレス膜 B が 2.5 となるように延伸し、それぞれ厚さが 140 μ 及び 125 μ の膜を得た。

実施例 5

実施例 4 におけると同様の厚さ 280 μ、巾 1.3 m の連続押出膜 B に、イオン交換容量 1.25 meq/g、T_g 220°C を有するテトラフルオロエチレンと $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$ の共重合体を PTFE ファインパウダーを添加せずに、成形温度 220°C で押出しフィルム化した厚さ 3.0 μ、巾 1.3 m の連続押出膜 C をロールプレス法により積層プレス加工して、横層膜 C を製造した。

ロールプレスは次の通り実施した。

(25)

ファインパウダーを 6 重量% 添加し、シリンダー混練部温度 130°C、ペレット用ダイ温度 200°C に設定したスクリュー直徑 3.2 mm のスクリュー異方向回転型 2 軸押出機を用いて、5 kg/時間のスピードで混練して、PTFE ファインパウダーを均一分散せしめると共にフィブリル化せしめた。該混合物を成形温度 240°C で押出しシート化して厚さ 280 μ の押出膜 B を得た。この押出膜 B をロールプレス法により平滑化プレス加工してプレス膜 B を製造した。ロールプレスは、次の通り実施した。押出膜 B を二軸延伸ボリエステル樹脂フィルムからなる耐熱フィルムではさみ、上下の耐熱フィルムの張力を 500 g/cm、膜の張力を 150 g/cm にセットし、金属加熱ロール表面温度を 220°C、ゴムプレスロール表面温度を 150°C に設定し、圧力 40 kg/cm で前記二本のロール間でプレスした。金属ロールの周速は 20 cm/分に設定し、引取用ニップロールの速度を微調整して、プレス後の耐熱フィルム/膜/耐熱フィルムの三層シート

(24)

ここで、押出膜 C はこのポリマーがもつ粘着性を利用して二軸延伸ボリエステル樹脂フィルムに粘着力によつて付着させておく。

押出膜 B を二軸延伸ボリエステル樹脂フィルムからなる耐熱フィルムと押出膜 C を内側にした押出膜 C を粘着させた二軸延伸ボリエステルフィルムからなる耐熱フィルムではさみ、二軸延伸ボリエステル樹脂単体フィルムの張力を 500 g/cm、押出膜 C を粘着させた二軸延伸ボリエステルフィルムの張力を 50 g/cm、押出膜 B の張力を 150 g/cm にセットし、金属加熱ロールの表面温度を 220°C、ゴムプレスロールの表面温度を 150°C に設定し、圧力 40 kg/cm で前記二本のロールの間でプレスした。

二本のロールの周速は 25 cm/分に設定し、引取用ニップロールの速度を微調整して、プレス後の耐熱フィルム/イオウ交換膜/イオン交換膜/耐熱フィルムの四層シートの張力が 2 kg/cm となるようにした。

得られた厚さ 310 μ、巾 1.3 m の積層膜 C

(26)

を連続1軸延伸機を用いて延伸ロール温度40°C、延伸ロール速度20cm/分、延伸ひずみ速度10mm/mm・分で延伸を行つた。

延伸倍率2.2倍で得られた膜の厚さは165μであり、膜巾は約1.2mに減少した。また得られた膜の断面を偏光顕微鏡で観察して、押出膜Aおよび押出膜Cの積層プレス後の厚さが、それぞれ140μおよび15μになつてゐることを確認した。

実施例6及び比較例1

実施例1において、延伸温度65°C、延伸ひずみ速度10mm/mm・分で、押出膜A及びプレス膜Aを延伸倍率2倍および5倍で一軸延伸した。かくして得られる押出膜Aの延伸処理膜は、温度225°C、圧力40kg/cm、速度20cm/分でロールプレスして、平滑化およびアニールを行ない、プレス膜Aの延伸処理膜は、温度170°C、圧力30kg/cm、速度20cm/分でロールプレスしてアニールを行なつた。得られた膜の機械的強度及び寸法安定性を測定した結果、下記

(27)

第3表

		引裂強度 (kg/cm)	引張伸度 (%)		引張破断強度 (kg/mm²)	
			押出方向	直交方向	押出方向	直交方向
押出膜A	2倍延伸 (厚さ150μ)	6.4	81	78	3.6	3.2
	5倍延伸 (厚さ70μ)	5.5	65	59	3.2	3.0
プレス膜B	2倍延伸 (厚さ150μ)	6.5	83	75	3.5	3.2
	5倍延伸 (厚さ70μ)	5.4	70	62	3.3	3.0
比較例	延伸なし膜 (厚さ280μ)	6.5	86	79	3.6	3.2
	PTFE無添加膜 (厚さ200μ)	2.4	52	51	3.0	2.7

第4表

		寸法変化(%)	
		押出方向	直交方向
押出膜A	2倍延伸 (厚さ150μ)	3.0	5.3
	5倍延伸 (厚さ70μ)	3.2	5.5
プレス膜B	2倍延伸 (厚さ150μ)	2.2	6.4
	5倍延伸 (厚さ70μ)	2.9	6.3
比較例	延伸なし膜 (厚さ280μ)	2.9	6.1
	PTFE無添加膜 (厚さ200μ)	5.5	6.0

(29)

—174—

(30)

第3表及び第4表の通りであつた。尚、寸法安定性は、次の通りの方法で測定した。即ち、試料膜を90°Cに保持された25%苛性ソーダ水溶液浴中に16時間浸漬して加水分解した後、浴から取り出し直ちに室温下で押出方向及び直交方向の寸法を測定した。更に、該試料膜を90°Cに保持した12%苛性ソーダ水溶液浴中に40時間浸漬し、浴から取り出して室温下で同様に寸法を測定した。その間の寸法変化を、25%苛性ソーダ水溶液浴浸漬後の寸法を基準として百分率で表示する。また、比較のために、延伸操作を適用しない押出膜Aのロールプレス膜及びPTFEフイブリル化繊維を添加しない押出膜Aから無延伸でロールプレス仕上げした膜について、同様の測定を行ない、結果を下記第3表及び第4表に示す。

(28)

実施例7

実施例1における厚さ280μの押出膜Aを、延伸温度65°C、延伸ひずみ速度10mm/mm・分、延伸倍率2倍で一軸延伸した後、温度225°C、圧力40kg/cm、速度20cm/分でロールプレス平滑化し、厚さ150μの膜を得た。該膜を25%NaOH水溶液中に90°C、16時間浸して加水分解した後、有効面積25cm²のRuO₂/TiO₂陽極及び低過電圧陰極をもつ電解槽にセットして、90°C、20A/dm²にて電解運転を行なつた。陽極側の塩水濃度をNaCl 3.5Nに保ち、陰極側には水を供給しながら、生成NaOH濃度を35%に保持した。15日後の電解槽の槽電圧は3.15V、電流効率94%であり、その後60日間安定した運転が継続された。その後、運転を止めて膜を観察したが、何ら異常は認められず、電解中のイオン膜の寸法変化によつて生ずるシワの状態は非常に小さく、実用上全く問題のないものであつた。

(30)

実施例 8

実施例 4 における厚さ 280 μ の押出膜 B を延伸温度 40 ℃、延伸ひずみ速度 10 $\text{mm}/\text{mm}\cdot\text{分}$ 、延伸倍率 2.2 倍で一軸延伸した後、イオン交換容量 1.25 meq/g、 T_g 220 ℃ を有するテトラフルオロエチレンと $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$ 共重体からなる PTFE ファインパウダー無添加の厚さ 30 μ の押出膜 C とを、温度 225 ℃、圧力 40 kg/cm、速度 2.5 cm/分でロールプレス法によつて横層し、厚さ 170 μ の積層膜 D を得た。該膜を、ロールプレス法により表面に多孔質薄層を連続転写プレス加工した。ロールプレスは次の通り実施した。

表面に多孔質薄層を形成した二枚の耐熱フィルム、即ち粒径 3~9 μ の SiC を m^2 当り 10 ± 2 g 途布し表面に多孔質薄層を形成した 2 軸延伸ポリエステル樹脂フィルムおよび粒径 2~10 μ の TiO_2 を m^2 当り 10 ± 2 g 塗布し表面に多孔質薄層を形成した二軸延伸ポリエステル樹脂フィルムで、積層膜 D を、SiC が押出膜 C 側に、 TiO_2

(31)

生成 NaOH 濃度を 3.5 % に保持した。15 日後の電解槽の槽電圧は 2.90 V、電流効率 9.4 % であり、その後 60 日間安定した運転が継続された。その後運転を止めて膜を観察したが、何ら異常は認められず、運転中のイオン膜の寸法変化によつて生ずるシワは非常に小さかつた。

が押出膜 B 側になるようにはさみ、耐熱フィルムの張力を 500 g/cm、積層膜 B の張力を 150 g/cm IC セットし、金属加熱ロール表面温度を 170 ℃、ゴムプレスロール表面温度を 130 ℃ に設定し、圧力 30 kg/cm で前記二本のロールの間でプレスした。

二本のロールの表面速度は 20 cm/分 IC 設定し、引取用ニップロールの速度を微調整してプレス後の耐熱フィルム/イオン交換膜/耐熱フィルムの張力が 2 kg/cm となるようにした。以上の操作によつて得られたイオン交換膜の表面には耐熱フィルム上に形成させた TiO_2 および SiC 多孔質層がイオン交換膜の熔融により良好に転写された。

該膜を 2.5 % NaOH 水溶液中に 90 ℃、16 時間浸漬して加水分解した後、有効面積 2.5 cm² の $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 陽極および低過電圧陰極をもつ電解槽 IC セットして、90 ℃、20 A/dm² IC で電解運転を行なつた。陽極側の塩水濃度を NaCl 3.5 N IC 保ち、陰極側には水を供給しながら、

(32)

代理人 内田 明
代理人 萩原 亮一

(33)